

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-315147

(43) 公開日 平成11年(1999)11月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 8 J 3/12	CEY	C 0 8 J 3/12	CEYZ
3/24	CEY	3/24	CEYZ
C 0 8 L 101/14		C 0 8 L 101/14	
// C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
C 0 8 L 33/02		C 0 8 L 33/02	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-49113

(22) 出願日 平成11年(1999) 2 月25日

(31) 優先権主張番号 特願平10-50346

(32) 優先日 平10(1998) 3 月 3 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 三宅 浩司

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 藤田 康弘

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 初田 卓己

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(74) 代理人 弁理士 松本 武彦

(54) 【発明の名称】 吸水剤の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 尿を吸収したときの経時的な吸水性樹脂の劣化の少ない、耐尿性に優れた吸収剤の製造方法を提供する。

【解決手段】 内部架橋剤の存在下に不飽和カルボン酸を必須に含む単量体成分を重合して得られる吸水性樹脂の表面近傍を架橋処理した後、該架橋処理された吸水性樹脂に水とイオン封鎖剤を添加し造粒する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 内部架橋剤の存在下に不飽和カルボン酸を必須に含む単量体成分を重合して得られる吸水性樹脂の表面近傍を架橋処理した後、該架橋処理された吸水性樹脂に水とイオン封鎖剤を添加し造粒する、吸水剤の製造方法。

【請求項 2】 架橋処理された吸水性樹脂 100 重量部に対し水 0.1～20 重量部、イオン封鎖剤 0.0001～10 重量部を配合する、請求項 1 記載の吸水剤の製造方法。

【請求項 3】 架橋処理された吸水性樹脂の含水率（湿量基準）が 20 重量%以下である、請求項 1 または 2 記載の吸水剤の製造方法。

【請求項 4】 架橋処理された吸水性樹脂が、少なくとも 20 (g/g) の荷重下吸収倍率を有する、請求項 1 から 3 までのいずれかに記載の吸水剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は吸水剤の製造方法に関する。更に詳しくは、尿吸収時の劣化の少ない吸水剤の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、紙おむつ、生理用ナプキン、いわゆる失禁パッドなどの衛生材料には、その構成材として、尿や経血等の体液を吸収させることを目的として、吸水性樹脂（吸水剤）が幅広く利用されている。このような吸水性樹脂としては、例えば、デンプン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物（特公昭 49-43395 号）、デンプン-アクリル酸グラフト重合体の中和物（特開昭 51-125468 号）、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物（特開昭 52-14689 号）、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物（特公昭 53-15959 号）、またはこれらの架橋体、逆相懸濁重合によって得られた自己架橋型ポリアクリル酸ナトリウム（特開昭 53-46389 号）、ポリアクリル酸部分中和物架橋体（特開昭 55-84304 号）等が知られている。

【0003】 かかる吸水性樹脂に望まれる特性としては、水性液体に接した際の高い吸収倍率や優れた吸収速度、通液性、膨潤ゲルのゲル強度、水性液体を含んだ基材から水を引き上げる吸引力等が挙げられる。しかしながら、これらの特性間の関係は必ずしも正の相関関係を示さず、例えば、吸収倍率の高いものほど通液性、ゲル強度、吸収速度等の物性は低下してしまうという問題を有している。

【0004】 この様な吸水性樹脂の吸水諸特性をバランスよく改良する方法として吸水性樹脂の表面近傍を架橋する技術が知られており、これまでに様々な方法が提案されている。例えば、架橋剤として、多価アルコールを

用いる方法（特開昭 58-180233 号、特開昭 61-16903 号）、多価グリシジル化合物、多価アジリジン化合物、多価アミン化合物、多価イソシアネート化合物を用いる方法（特開昭 59-189103 号）、多価金属を用いる方法（特開昭 51-136588 号、同 61-257235 号、同 62-7745 号）、モノエポキシ化合物を用いる方法（特開昭 61-98121 号）、エポキシ化合物とヒドロキシ化合物とを用いる方法（特開平 2-132103 号）、アルキレンカーボネートを用いる方法（DE-4020780 号）等が知られている。

【0005】 しかしながら、これら表面処理により吸水諸特性はバランスは改善されてきてはいるものの、吸水性樹脂をおむつの吸収体に用いると経時的に吸水性樹脂が劣化し、通液性が低下したりゲル強度が低下し、おむつから尿が漏れてしまうという問題があった。吸水性樹脂の劣化は吸水性樹脂の表面から起こり、可溶分が溶出し、通液性やゲル強度が低下する。このような吸水性樹脂の劣化は微量の金属イオンと尿に含まれる L-アスコルビン酸により起きると考えられている。

【0006】 一方、吸水性樹脂は粉末状であり、100 μm 以下の微粉を含む場合があり、取扱性を改善したりおむつ中での通液性を改善するために、水を加え造粒することが知られている。造粒により粉立ちを防止したり、吸湿時の流動性を改善することができる。しかしながら、表面架橋処理のなされた吸水性樹脂に水を加え造粒すると、表面架橋層が壊れやすくなるという問題がある。特に近年望まれている加圧下吸収倍率の高い吸水性樹脂は、吸水倍率の高い吸水性樹脂の表面近傍を架橋することにより可溶性成分の溶出を防止しているの、尿を吸収したときに L-アスコルビン酸等により表面架橋層が劣化を受けると、可溶性成分の溶出を抑制できなくなってしまう。そのためおむつに用いたとき、通液性が低下したりゲル強度が低下し、おむつから尿が漏れてしまうという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は尿を吸収したときの経時的な劣化の少ない、耐尿性に優れた吸水剤の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記目的を達成するため鋭意検討した結果、内部架橋剤の存在下に不飽和カルボン酸を必須に含む単量体成分を重合して得られる吸水性樹脂の表面近傍を架橋処理した後、該架橋処理された吸水性樹脂を水で造粒するときにイオン封鎖剤を添加することにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】 従って、本発明の吸水剤の製造方法は、内部架橋剤の存在下に不飽和カルボン酸を必須に含む単量体成分を重合して得られる吸水性樹脂の表面近傍を架橋

処理した後、該架橋処理された吸水性樹脂に水とイオン封鎖剤を添加し造粒することを含む。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いることのできる吸水性樹脂としては、水中において多量の水を吸収してヒドロゲルを形成するものであり、カルボキシル基を有していることが好ましい。このような吸水性樹脂としては、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、デンプン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、デンプン-アクリル酸グラフト重合体の加水分解物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物又はこれらの架橋体、カルボキシル基含有架橋ポリビニルアルコールケン化物、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体等を挙げることができる。

【0011】このような吸水性樹脂は一般に不飽和カルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、 β -ヒドロキシアクリル酸、 β -アクリルオキシプロピオン酸およびこれらの中和物から選ばれる一種以上を必須に含む単量体成分を重合させることにより得られる。好ましい単量体成分は、アクリル酸、メタクリル酸およびこれらのリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩である。

【0012】本発明に用いることのできる吸水性樹脂は、必要により他の単量体を上記不飽和カルボン酸に併用して用い重合させてもよい。具体的には、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、ステレンスルホン酸等のアニオン性単量体やそのリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩やアンモニウム塩；(メタ)アクリルアミド、N-置換(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド等のノニオン性親水性基含有単量体；N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、等のアミノ基含有不飽和単量体やそれらの4級化物等を挙げることができる。また、得られる吸水性樹脂の親水性を極度に阻害しない程度の量で、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート等のアクリル酸エステル類や酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の疎水性単量体を使用してもよい。

【0013】吸水性樹脂の有するカルボキシル基の量については特に制限ないが、吸水性樹脂100gにつきカルボキシル基が0.01当量以上存在することが好ましい。例えば、ポリアクリル酸未中和物の比率は、1~60モル%の範囲にあることが望ましく、10~50モル%の範囲にあることがより望ましい。また、吸水性樹脂は架橋剤を使用しない自己架橋型のものよりは、2個以上の重合性不飽和基や2個以上の反応性基を有する内部架橋剤をごく少量共重合または反応させたものを使用する。例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、N、N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、イソシアヌル酸トリアリル、シアヌル酸トリアリル、トリメチロールプロパンジ(メタ)アリルエーテル、トリアリルアミン、テトラアリロキシエタン、グリセロールプロポキシトリアクリレート等の1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルアルコール、ジエタノールアミン、トリジエタノールアミン、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ペンタエリスリトール、ソルビット、ソルビタン、グルコース、マンニット、マンニタン、ショ糖、ブドウ糖などの多価アルコール；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル；エピクロロヒドリン、 α -メチルクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；グルタルアルデヒド、グリオキサール等のポリアルデヒド；エチレンジアミン等のポリアミン類；水酸化カルシウム、塩化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、塩化硼砂マグネシウム、酸化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化亜鉛および塩化ニッケル等の周期律表2A族、3B族、8族の金属の水酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、酸化物、硼砂等の硼酸塩、アルミニウムイソプロピラート等の多価金属化合物等が挙げられる。これらの1種または2種以上を、反応性を考慮した上で用いることができるが、1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物を架橋剤として用いるのが最も好ましい。架橋剤の使用量は前記単量体成分に対して、0.005~2モル%、より好ましく

は 0.01~1 モル%である。

【0014】重合に際しては、デンプン、セルロース及びそれらの誘導体；ポリアクリル酸（塩）、ポリアクリル酸（塩）架橋体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等の親水性高分子；次亜リン酸（塩）、長鎖アルキルメルカプタン等の連鎖移動剤；界面活性剤；炭酸塩、ドライアイス、アゾ化合物等の発泡剤等を添加してもよい。

【0015】本発明の吸水性樹脂を得るために上記単量体を重合する際には、バルク重合や沈殿重合を行うことも可能であるが、性能面や重合の制御の容易さから、単量体を水溶液として、水溶液重合や逆相懸濁重合を行うことが好ましい。その際の水溶液濃度としては、通常 10 重量%~飽和濃度、好ましくは 20~40 重量%である。重合後得られる含水ゲルはアルカリにより中和することもできる。

【0016】これらの重合方法で得られた吸水性樹脂の形状は不定形破砕状、球状、繊維状、棒状、略球状、鱗片状等種々のものが本発明に好ましく使用できる。本発明に用いる吸水性樹脂は、含水率（湿量基準）がたとえば 1~50%、好ましくは 1~20%、更に好ましくは 1~10% で粉体として取り扱えるものである。含水率が 50% を越えると表面架橋剤が内部まで浸透しすぎ、吸水性能に優れた吸水性樹脂を得ることが困難となることがある。

【0017】この発明では吸水性樹脂はその表面近傍が吸水性樹脂の有するカルボキシル基等の官能基と反応することのできる官能基を 2 個以上有する表面架橋剤で表面架橋処理されている。本発明に用いることのできるカルボキシル基と反応し得る表面架橋剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2, 3, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1, 4-ジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 2-シクロヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリシドール等のエポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエ

チレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン、ポリアミドポリアミン等の多価アミン化合物；エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、 α -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；上記多価アミン化合物と上記ハロエポキシ化合物との縮合物；2, 4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物；

1, 2-エチレンビスオキサゾリン等の多価オキサゾリン化合物； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤；1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-エチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、1, 3-ジオキサン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキサン-2-オン、4, 6-ジメチル-1, 3-ジオキサン-2-オン、1, 3-ジオキソパン-2-オン等のアルキレンカーボネート化合物；亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム等の水酸化物及び塩化物等の多価金属化合物；等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0018】上記例示の表面架橋剤のうち、多価アルコール化合物、エポキシ化合物、多価アミン化合物、多価アミン化合物とハロエポキシ化合物との縮合物、およびアルキレンカーボネート化合物がより好ましい。これら表面架橋剤は、単独で用いてもよく、また、2 種類以上を併用してもよい。2 種類以上の表面架橋剤を併用する場合には、溶解度パラメータ（SP 値）が互いに異なる第 1 表面架橋剤および第 2 表面架橋剤を組み合わせることにより、吸水特性がさらに一層優れた吸水剤を得ることができる。なお、上記の溶解度パラメータとは、化合物の幅性を表すファクターとして一般に用いられる値である。

【0019】上記の第 1 表面架橋剤は、吸水性樹脂が有するカルボキシル基と反応可能な、溶解度パラメータが $12.5 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上の化合物であり、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等が該当する。上記の第 2 表面架橋剤は、吸水性樹脂が有するカルボキシル基と反応可能な、溶解度パラメータが $12.5 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 未満の化合物であり、例えば、グリセロールポリグリシジルエーテル、（ポリ）グリセロールポリグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 3-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコ

ール、1, 4-ブタンジオール等が該当する。

【0020】吸水性樹脂に対する表面架橋剤の使用量は、吸水性樹脂および表面架橋剤の組み合わせ等にもよるが、乾燥状態の吸水性樹脂100重量部に対して0.005~10重量部の範囲内、より好ましくは0.05~5重量部の範囲内とすればよい。上記の範囲内で表面架橋剤を用いることにより、尿や汗、経血等の体液（水性液体）に対する吸水特性をさらに一層向上させることができる。表面架橋剤の使用量が0.005重量部未満では、吸水性樹脂の表面近傍の架橋密度をほとんど高めることができない。また、表面架橋剤の使用量が5重量部より多い場合には、該表面架橋剤が過剰となり、不経済であるとともに、架橋密度を適正な値に制御することが困難となるおそれがある。

【0021】本発明において吸水性樹脂と表面架橋剤とを混合する際、水を用いることが好ましい。本発明において、使用される水の量は、吸水性樹脂の種類や粒度や含水率に応じて異なるが、吸水性樹脂の固形分100重量部に対し、0.5~10重量部、好ましくは0.5~3重量部の範囲である。水の使用量が10重量部を越えると吸収倍率が低下してしまうことがある。0.5重量部よりも少ないと加圧下吸収倍率の高い吸水性樹脂を得ることが困難となることがある。

【0022】また、本発明において吸水性樹脂と表面架橋剤とを混合する際、親水性有機溶媒を用いてもよい。用いられる親水性有機溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール等の低級アルコール；アセトン等のケトン類；ジオキサン、アルコキシ（ポリ）エチレングリコール、テトラヒドロフラン等のエーテル類；N, N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類が挙げられる。使用される有機溶媒の量は、吸水性樹脂の種類や粒度によって異なるが、通常、吸水性樹脂100重量部に対し0~10重量部、好ましくは0.1~5重量部の範囲である。

【0023】本発明において、吸水性樹脂と表面架橋剤の混合はシクロヘキサン、ペンタン等の有機溶媒中に吸水性樹脂を分散させた状態で行ったり、必要により水または水と親水性有機溶媒との混合溶媒と表面架橋剤とを予め混合した後、次いで、該混合物を吸水性樹脂に噴霧あるいは滴下により行うことができる。前記混合に用いられる好適な混合装置は、均一な混合を確実にするため大きな混合力を生み出せることが必要である。本発明に用いることのできる混合装置としては、例えば、円筒型混合機、二重壁円錐型混合機、高速攪拌型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリュウ型混合機、流動型炉ロータリーデスク型混合機、気流型混合機、双腕型ニーダー、内部混合機、粉碎型ニーダー、回転式混合

機、スクリュウ型押出機等が好適である。

【0024】本発明で加熱処理を行う場合、処理温度は80~250℃の範囲が好ましい。加熱温度が80℃未満では、加熱処理に時間がかかり生産性の低下を引き起こすのみならず、均一な架橋が達成されず、本発明の目的とする可溶成分の溶出の抑制や加圧下の吸水特性の高い吸水剤が得られなくなる恐れがある。加熱処理は通常の乾燥機または加熱炉を用いて行うことができ、溝型混合乾燥機、ロータリー乾燥機、デスク乾燥機、流動層乾燥機、気流型乾燥機、および赤外線乾燥機が例示される。

【0025】こうして表面架橋処理して得られる吸水性樹脂としては、0.7psiの荷重下における0.9重量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）の加圧下吸収倍率が20（g/g）以上、好ましくは22（g/g）以上、より好ましくは24（g/g）以上の吸水性樹脂を後述の造粒に用いるとよい。加圧下吸収倍率が20（g/g）よりも低いと、おむつ中で十分に吸水性能を発揮することができない。

【0026】本発明に用いられるイオン封鎖剤としては、以下の化合物が挙げられる。

（1）アミノカルボン酸及びその塩、（2）ポリカルボン酸及びその誘導体、（3）（ポリ）リン酸及びその誘導体、（4）N-アシル化グルタミン酸及びN-アシル化アスパラギン酸及びそれらの塩、（5）β-ジケトン誘導体、（6）トロポロン誘導体、（7）有機リン酸化化合物。

【0027】（1）アミノカルボン酸及びその塩としてはジヒドロキシエチルグリシン、イミノジ酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、ジヒドロキシエチルグリシン、ニトリロトリ酢酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレントリアミンヘキサ酢酸、シクロヘキサ-1, 2-ジアミンテトラ酢酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、エチレングリコールジエチルエーテルジアミンテトラ酢酸、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、N-アルキル-N'-カルボキシメチルアスパラギン酸、N-アルケニル-N'-カルボキシメチルアスパラギン酸、及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩もしくはアミン塩が挙げられる。中でもカルボキシル基を3個以上有するアミノカルボン酸及びその塩がイオン封鎖能の点で好ましい。

【0028】（2）ポリカルボン酸及びその誘導体としては、コハク酸、ポリアクリル酸、クエン酸モノアルキルアミド、クエン酸モノアルケニルアミド、マロン酸モノアルキルアミド、マロン酸モノアルケニルアミド、及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩もしくはアミン塩が挙げられる。

（3）（ポリ）リン酸及びその誘導体としては、ヘキサメタリン酸、メタリン酸、トリポリリン酸、リン酸アル

キルエステル、リン酸アルケニルエステル及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩もしくはアミン塩が挙げられる。

【0029】(4) N-アシル化グルタミン酸及びN-アシル化アスパラギン酸及びそれらの塩としては、例えば(株)味の素より市販されているアミソフトHS-11やGS-11等が挙げられる。

(5) β -ジケトン誘導体としては、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン等が挙げられる。

【0030】(6) トロポロン誘導体としてはトロポロン、 β -ツヤプリシン、 γ -ツヤプリシン等が挙げられる。

(7) 有機リン酸化合物としてはエチリデンホスホン酸；1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸；アミノトリメチレンホスホン酸；エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）；ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）等を挙げることができるが、特に好ましいものは1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸；エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）；ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）である。塩として好ましいものは、Na塩、K塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩を挙げることができる。これらの化合物は、金属封鎖剤の一種として知られているものである。

【0031】これらイオン封鎖剤の中でも好ましくはカルボキシル基を3個以上有するアミノカルボン酸及びその塩であり、中でもジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレントetraアミンヘキサ酢酸、シクロヘキサ-1, 2-ジアミノテトラ酢酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸及びその塩が、耐尿性の点で最も好ましい。

【0032】本発明において上記イオン封鎖剤の使用量は、通常吸水性樹脂の固形分100重量部に対して0.0001~10重量部、好ましくは0.0002~5重量部の範囲である。使用量が10重量部を越えると、使用に見合う効果が得られれず不経済になるばかりか、吸収量が低下するなどの問題が生じる。また、0.0001重量部よりも少ないと耐尿性向上の効果が得られない。

【0033】本発明では、前述した表面架橋処理剤を用いて予め表面架橋処理のなされた吸水性樹脂に水及び前述イオン封鎖剤を噴霧する等して添加し、水をバインダーとして該吸水性樹脂粒子を結合せしめ、造粒することにより、耐尿性の優れた吸水剤を得る。前記吸水性樹脂は、内部架橋剤の存在下に不飽和カルボン酸を必須に含む単量体成分を重合して得られる吸水性樹脂の表面近傍を架橋処理して得られる。内部架橋剤を用いることで、膨潤ゲルが劣化雰囲気さらされた時にゲル内部からの可溶分の溶出を抑制することができる。造粒により吸水性樹脂はその平均粒径が大きくなり、また吸湿流動性も

改善され取り扱いやすくなる。水の添加量は吸水性樹脂100重量部に対し、0.1~20重量部の範囲であり好ましくは0.1~10重量部の範囲であり、より好ましくは0.5~4重量部の範囲である。水の添加量が0.1重量部よりも少ないと吸水性樹脂粒子を造粒することが困難となる。また、イオン封鎖剤を吸水性樹脂表面近傍に固定することが出来なくなる。また、水の添加量が20重量部よりも多いと、吸水性樹脂の内部まで膨潤しゲルを形成するため本発明の目的とする造粒物が選られなくなると共に、吸水性樹脂表面の表面架橋層が壊れてしまう恐れがある。

【0034】イオン封鎖剤を添加しての造粒方法は特に制限なく、上記の方法以外にも、例えば、イオン封鎖剤を吸水性樹脂に添加した後に水を添加し造粒する方法等が挙げられる。イオン封鎖剤及び水と吸水性樹脂との混合性を改善するため、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の親水性有機溶媒を併用することができる。更には、界面活性剤やシリカや酸化チタン等の無機微粒子を予めあるいは同時に添加することもできる。

【0035】イオン封鎖剤の添加は、前述したように、吸水性樹脂の表面近傍を架橋処理した後に、水を加えて造粒する際に行う。これにより、イオン封鎖剤を吸水性樹脂の表面に固定することができる。吸水性樹脂の劣化は樹脂表面から起こるのでイオン封鎖剤を吸水性樹脂の表面近傍に配するのである。吸水性樹脂を形成し得る水溶性単量体を重合する際に前記イオン封鎖剤を加えると、前記イオン封鎖剤の存在下に前記単量体の重合を行うと前記単量体の重合が阻害され、吸収性能に優れた吸水性樹脂が得られなくなる恐れがある。また、重合中にイオン封鎖剤がイオン封鎖能やキレート能を失活する恐れがある。

【0036】上記の吸水剤に、さらに、必要に応じて、消臭剤、抗菌剤、香料、各種の無機粉末、発泡剤、顔料、染料、親水性短繊維、可塑剤、粘着剤、界面活性剤、肥料、酸化剤、還元剤、水、塩類等を添加し、これにより、吸水剤に種々の機能を付与してもよい。無機粉末としては、水性液体等に対して不活性な物質、例えば、各種の無機化合物の微粒子、粘土鉱物の微粒子等が挙げられる。該無機粉体は、水に対して適度な親和性を有し、かつ、水に不溶もしくは難溶であるものが好ましい。具体的には、例えば、二酸化珪素や酸化チタン等の金属酸化物、天然ゼオライトや合成ゼオライト等の珪酸(塩)、カオリン、タルク、クレイ、ベントナイト等が挙げられる。このうち、二酸化珪素および珪酸(塩)がより好ましく、コールターカウンター法により測定された平均粒子径が200 μ m以下の二酸化珪素および珪酸(塩)がさらに好ましい。

【0037】吸水性樹脂に対する無機粉末の使用量は、吸水性樹脂および無機粉体の組み合わせ等にもよるが、

吸水性樹脂 100 重量部に対し 0.001~10 重量部の範囲内、より好ましくは 0.01~5 重量部の範囲内とすればよい。吸水性樹脂と無機粉体との混合方法は、特に限定されるものではなく、例えばドライブレンド法、湿式混合法等を採用できるが、ドライブレンド法を採用するのが好ましい。

【0038】このようにして得られた吸水剤は、例えば、パルプ等の繊維質材料と複合化する（組み合わせる）ことにより、吸収性物品とされる。吸収性物品としては、例えば、紙オムツや生理用ナプキン、失禁パット、創傷保護材、創傷治癒材等の衛生材料（体液吸収物品）；ペット用の尿等の吸収物品；建材や土壌用保水材、止水材、パッキング材、ゲル水囊等の土木建築用資材；ドリップ吸収材や鮮度保持材、保冷材等の食品用物品；油水分離材、結露防止材、凝固材などの各種産業用物品；植物や土壌等の保水材等の農園芸用物品；等が挙げられるが、特に限定されるものではない。なお、例えば紙オムツは、液不透過性の材料からなるバックシート（裏面材）、上記の吸水性組成物、および液透過性の材料からなるトップシート（表面材）を、この順に積層して互いに固定するとともに、この積層物に、ギャザー（弾性部）やいわゆるテープファスナー等を取り付けることにより形成される。また、紙オムツには、幼児に排尿・排便の態をする際に用いられる紙オムツ付きパンツも含まれる。

【0039】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例にのみに限定されるものではない。また実施例および比較例中の％は特に断りの無い限り重量％を、また部は重量部を意味するものとする。なお、吸水剤の吸水量、水可溶性成分量、人工尿中での可溶成分溶出量は以下の方法により測定した。

（1）吸水剤の吸水量

吸水性樹脂 0.2 g をティーバッグ式袋（6 cm × 6 cm）に均一に入れ、開口部をヒートシールした後、生理食塩水中に浸漬した。60 分後にティーバック式袋を引き上げ、遠心分離機を用いて 250 G で 3 分間水切りを行った後、該袋の重量 W_1 (g) を測定した。また、同様の操作を吸水性樹脂を用いないで行い、その時の重量 W_0 (g) を測定した。そして、これら重量 W_1 、 W_0 から次式に従って吸水量 (g/g) を算出した。

【0040】吸水量 (g/g) = $(W_1 - W_0) / \text{吸水性樹脂の重量 (g)}$

（2）吸水剤の可溶性成分溶出量

100 ml のビーカー中、吸水剤 1 g を人工尿 25 ml に膨潤させ、37℃で 16 時間放置した。次いで膨潤したゲルを 975 ml の脱イオン水中に分散させ、1 時間攪拌した後、濾紙で濾過した。得られた濾液をコロイド滴定により滴定し吸水剤の可溶性成分溶出量 (%) を求めた。

【0041】人工尿の組成を以下に示す。

尿素	1.9%
塩化ナトリウム	0.8%
塩化マグネシウム	0.1%
塩化カルシウム	0.1%

（3）吸水剤の劣化可溶性成分溶出量

100 ml のビーカー中、吸水剤 1 g を L-アスコルビン酸 0.005% 含有人工尿 25 ml に膨潤させ、37℃で 16 時間放置した。次いで膨潤したゲルを 975 ml の脱イオン水中に分散させ、溶出した可溶成分を脱イオン水でリンスした。1 時間攪拌した後濾紙で濾過し、得られた濾液をコロイド滴定により滴定し吸水剤の劣化可溶性成分溶出量 (%) を求めた。

（4）荷重下吸収倍率

図 1 に示す測定装置を用いて荷重下吸水倍率を求めた。図 1 に示すように、測定装置は、天秤 1、天秤 1 上に載置された所定容量の容器 2、外気吸入パイプシート 3、導管 4、ガラスフィルター 6、ガラスフィルター 6 上に載置された測定部 5 からなっている。容器 2 は、頂部に開口部 2a と側部に開口部 2b を有している。開口部 2a には外気吸入パイプ 3 が嵌入されており、開口部 2b には導管 4 が取り付けられている。また、容器 2 には所定量の 0.9 重量% 塩化ナトリウム水溶液（以下、生理食塩水と称す）12 が入っている。外気吸入パイプ 3 の下端部は生理食塩水 12 中に没している。外気吸入パイプ 3 は、容器 2 内の圧力をほぼ大気圧に保つために設けられている。上記のガラスフィルター 6 は、直径 5.5 mm に形成されている。容器 2 及びガラスフィルター 6 は、シリコーン樹脂からなる導管 4 によって互いに連通している。また、ガラスフィルター 6 は、容器 2 に対する位置および高さが固定されている。上記の測定部 5 は、濾紙 7、支持円筒 9、支持円筒 9 の底部に貼着された金網 10、重り 11 とを有している。測定部 5 は、ガラスフィルター 6 上に、濾紙 7、支持円筒 9（つまり金網 10）がこの順に載置されてなっている。金網 10 はステンレスからなり、その網目の大きさは 400 メッシュである。金網 10 の上面、すなわち、金網 10 と吸水剤 15 との接触面の高さは、外気吸入パイプ 3 の下端面 3a の高さと同しくなるように設定されている。金網 10 上には、所定量の吸水剤が均一に散布される。重り 11 は、金網 10、即ち吸水剤 15 に対して、0.7 psi の荷重を均一に加えることができるように、その重量が調整されている。

【0042】上記構成の測定装置を用いて荷重下吸水倍率を測定した。測定方法について以下に説明する。容器 2 に所定量の生理食塩水 12 を入れる。容器 2 に外部吸入パイプ 3 を嵌入する等の所定の準備動作を行った。次に、ガラスフィルター 6 上に濾紙 7 を載置した。また、載置と平行して、支持円筒 9 内部、即ち、金網 10 上に、吸水剤 0.9 g を均一に散布し、この吸水剤 15 上

に重り 11 を載置した。次いで、濾紙 7 上に、金網 10、即ち吸水剤 15 及び重り 11 を載置した上記支持円筒 9 を、その中心部がガラスフィルター 6 の中心部に一致するように載置した。次いで、濾紙 7 上に支持円筒 9 を載置した時点から、60 分間にわたって経時的に、該吸水剤 15 が吸水した生理食塩水の重量を天秤 1 の測定値から求めた。また、同様の操作を吸水剤 15 を用いないで行い、吸水剤以外の例えば濾紙 7 等が吸水した生理食塩水の重量を、天秤 1 の測定値から求め、これをブランク値とした。荷重下吸水量は以下の式より求めた。
 荷重下吸水倍率 (g/g) = (60 分後の吸水量 - ブランク値) / 吸水剤の重量

(5) 吸水剤の平均粒径

吸水剤を 850 μm 、600 μm 、500 μm 、425 μm 、300 μm 、220 μm 、150 μm 、105 μm の篩を用いて篩い分級した後、残留百分率 R を対数確立紙にプロットし、R = 50 % に相当する粒径を平均粒径とした。

【0043】(参考例 1) 37% アクリル酸ナトリウム水溶液 67.0 部、アクリル酸 10.2 部、ポリエチレングリコールジアクリレート (平均ポリエチレンオキサイドユニット数 8) 0.079 部及び水 22.0 部を混合しモノマー水溶液を調製した。バット中で前記水溶液に窒素を吹き込み溶液中の溶存酸素を 0.1 ppm 以下とした。

【0044】引き続き窒素雰囲気下前記水溶液の温度を 18°C に調整し、次いで 5% 過硫酸ナトリウム水溶液 0.16 部、5% 2,2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 塩酸塩水溶液 0.16 部、0.5% L-アスコルビン酸水溶液 0.15 部及び 0.35% 過酸化水素水溶液 0.17 部を順番に攪拌下滴下した。過酸化水素水滴下後直ちに重合が開始し、10 分後にモノマーの温度はピーク温度に達した。ピーク温度は 85°C であった。引

き続きバットを 80°C の湯浴に浸し、10 分間熟成した。

【0045】得られた透明の含水ゲルをミートチョッパーで碎き、次いで 180°C で 30 分間乾燥した。乾燥物を粉砕機で粉砕し、500 μm の篩を通過し 105 μm の篩に残るものに分級した。この分級物 100 部にエチレングリコールジグリシジルエーテル 0.05 部、プロピレングリコール 1 部、水 3 部及びイソプロピルアルコール 1 部からなる組成液を混合し、180°C で 40 分間処理して吸水性樹脂 (A) を得た。

【0046】(実施例 1) 吸水性樹脂 (A) 100 部にジエチレントリアミンペンタ酢酸 5 ナトリウム 0.001 部、水 3 部からなる混合液を噴霧し、造粒した後、80°C で乾燥して吸水剤を得た。得られた吸水剤 (1) の評価結果を表 1 に示した。

(実施例 2) 実施例 1 においてジエチレントリアミンペンタ酢酸 5 ナトリウムを 0.1 部添加した他は実施例 1 と同様にして本発明の吸水剤を得た。得られた吸水剤 (2) の評価結果を表 1 に示した。

【0047】(実施例 3) 実施例 1 においてジエチレントリアミンペンタ酢酸 5 ナトリウムに代えてトリエチレントトラアミンヘキサ酢酸 6 ナトリウム 0.001 部を用いた他は実施例 1 と同様にして本発明の吸水剤を得た。得られた吸水剤 (3) の評価結果を表 1 に示した。

【0048】(比較例 1) 吸水性樹脂 (A) をそのままと比較吸水剤 (1) とした。比較吸水剤 (1) の性能評価結果を表 1 に示した。

(比較例 2) 実施例 1 において水 3 部を混合した他は実施例 1 と同様にして比較吸水剤を得た。得られた比較吸水剤 (2) の性能評価結果を表 1 に示した。

【0049】

【表 1】

	吸水剤番号	吸水量 (g/g)	可溶性成分 溶出量 (%)	劣化可溶性成分 溶出量 (%)	荷重下吸収 倍率 (g/g)	平均粒子径 (μm)
実施例 1	(1)	3.4	1.1	1.5	2.7	4.20
実施例 2	(2)	3.3	1.1	1.1	2.7	4.20
実施例 3	(3)	3.3	1.1	1.2	2.7	4.20
比較例 1	比較 (1)	3.4	1.1	2.5	2.7	2.80
比較例 2	比較 (2)	3.4	1.1	2.9	2.6	4.20

【0050】

【発明の効果】本発明の製造方法により、尿による経時的な劣化や溶出成分の少ない吸水剤を容易に得ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 荷重下吸水倍率の測定装置である。

【符号の説明】

1 天秤

2 容器

2a 頂部の開口部

2b 側部の開口部

3 外気吸入パイプシート

4 導管

5 測定部

6 ガラスフィルター

7 濾紙

9 支持円筒
10 金網
11 重り

12 生理食塩水
15 吸水剤

【図 1】

